Untersuchungen der Ultraviolett-Photopolymerisation von Vinylhalogeniden im gasförmigen Zustand

von

Adolf Wolbank

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Referiert von

Doz. Dr. habil. Heinrich Cordes

Im September 1939

Referiert von

Doz. Dr. habil. Heinrich Cordes

Tag der mündlichen Prüfung

30. September 1939

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig

Untersuchungen der Ultraviolett-Photopolymerisation von Vinylhalogeniden im gasförmigen Zustand

Die bisher vorliegenden Arbeiten, die sich mit der Polymerisation von Vinylverbindungen beschäftigen, sind zumeist Untersuchungen in der flüssigen Phase. J. B. Harkneß, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears[1]) geben an, daß das gasförmige Vinylacetat sich bei 360° zersetzt und bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre Polymerisation in keinem Temperaturgebiet bemerkbar wird. Vinylacethylen dagegen beginnt merklich bei etwa 200° zu polymerisieren. Einzelheiten über den Verlauf der Polymerisation sind nicht untersucht. In einer 30 prozentigen Lösung von Vinylacetat in Äthylacetat beobachten H. S. Taylor und A. A. Vernon[2]) eine Polymerisation unter Einwirkung der Strahlung einer Hg-Lampe. Die Größenordnung der Quantenausbeute zeigt das Vorliegen einer Kettenreaktion bei der Polymerisation. Das vorwiegende Interesse an dem Studium der Polymerisation in flüssiger Phase erklärt sich in erster Linie wegen des hohen technischen Interesses, das die Polymerisationen auszeichnet, die für die Praxis wegen der höheren Konzentration ausschließlich in der flüssigen Phase in Anwendung kommen. Diese Untersuchungen lassen naturgemäß eindeutige Schlüsse über die einzelnen Zwischenstufen der Reaktion nicht zu.

Die Polymerisation einer Vinylverbindung verläuft nach der Bruttogleichung

$$n \cdot (CH_2{=}CHX) \longrightarrow (CH_2CHX)_n.$$

Nehmen wir an, daß das entstehende polymere Molekül kettenförmig aufgebaut ist, können wir dafür schreiben

$$n \cdot (CH_2CHX) \longrightarrow CH_2{=}CX{-}CH_2{-}CHX \ldots CH_2{-}CH_2X$$

Die Bildung des Polymeren erfolgt in einer Kettenreaktion, und zwar in der Weise, daß zunächst in einer Kettenstartreaktion ein besonders reaktionsfähiger Keim (ein aktives Zentrum) gebildet wird. Es muß zunächst offenbleiben, ob das aktive Zentrum ein Radikal mit freien Valenzen oder auch nur ein besonders energiereiches Molekül ist. Dieser sehr reaktionsfähige Keim reagiert in weiterer Folgereaktion unter Anlagerung anderer monomerer Moleküle weiter, und zwar in der Art, daß sich in einem Teil der Fälle die Reaktionsfähigkeit des Keimes auf das neuentstehende Reaktionsprodukt überträgt oder aber dort regeneriert wird.

---

1) J. B. Harkneß, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, Journ. chem. Physics 5, 682, 1937.
2) H. S. Taylor und A. A. Vernon, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2527, 1931.

Der andere Teil der zur Reaktion gelangenden Keime wird durch Anlagerung eines Monomeren oder eines auf die erste Art entstandenen Polymeren an ein Dimeres oder Polymeres stabilisiert. An die Startreaktion, die eine Reaktionskette auslöst, schließen sich mithin Reaktionen an, welche entweder durch Regenerierung der Keime die Kette fortsetzen oder aber welche durch Bildung eines stabilisierten Produkts die Kette abbrechen. Ein Abbruch der Kette kann außerdem noch durch die Reaktion zweier Keime im Stoß und Bildung eines stabilen Produkts herbeigeführt werden.

Während man die kettenfortführenden Reaktionen wegen der erforderlichen großen Reaktionsgeschwindigkeit als bimolekular ansehen muß, kann die Start- und ebenso die kettenabbrechende Reaktion ebenso uni- oder trimolekular sein. Bei dem Kettenabbruch besteht auch die Möglichkeit, daß je nach der Art des Abbruches durch Reaktion zweier Keime miteinander oder eines Keims mit einem Monomeren bzw. durch vorangegangene Umsetzung mit einem polymeren Molekül zwei Reaktionstypen nebeneinander herlaufen.

Die Vielzahl der Möglichkeiten führt dazu, daß ein eindeutiger Schluß über den Mechanismus der Polymerisationsreaktion aus der bestimmbaren Ordnung der Gesamtreaktion in den wenigsten Fällen möglich sein wird[1]).

P. J. Flory[2]) gibt eine eingehende Diskussion über den Mechanismus von Vinylpolymerisationen. Er kommt auf Grund der Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Reaktion, durch welche die aktiven Zentren innerhalb der Reaktionskette desaktiviert werden, verschieden ist von derjenigen, welche das Weiterwachsen der polymeren Moleküle zu immer größeren begrenzt. Danach haben wir zu unterscheiden zwischen einer Startreaktion, durch welche die Keime oder aktiven Zentren gebildet werden, zwischen einer kettenfortführenden Reaktion, bei welcher die polymeren Moleküle schrittweise unter Anlagerung von Monomeren an die aktiven Zentren aufgebaut werden und die entstehenden Produkte die Eigenschaft des aktiven Zentrums beibehalten oder wiedergewonnen haben, zwischen einer den Polymerisationsgrad begrenzenden Reaktion, in welcher das polymere aktive Zentrum seine Keimeigenschaft verliert und auf ein niederpolymeres Molekül überträgt und schließlich zwischen der kettenabbrechenden Reaktion, bei welcher aktive Teilchen zerstört werden, und zwar geschieht diese Zerstörung der aktiven Eigenschaft stets paarweise. Dabei ist angenommen, daß die aktive Eigenschaft des Keims in der Existenz einer freien Bindung beruht. Die Absättigung der freien Bindung durch eine einwertige Gruppe oder ein H-Atom oder durch Bildung einer Doppelbindung innerhalb des aktiven Zentrums an Stelle der Endgruppe mit einer freien Valenz würde stets die Bildung eines freien Radikals oder H-Atoms zur Folge haben müssen.

Ohne uns auf die speziellen Reaktionsmechanismen und Vorstellungen festzulegen, war unsere Absicht, durch Untersuchung der Polymerisation von Vinylverbindungen in der Gasphase zu einer Klärung des zeitlichen Verlaufs der Polymerisationsreaktion beizutragen. Zur

[1]) Süß, Pilch, Rudorfer, Zeitschr. f. phys. Chemie (A) 179, 361, 1937.
H. W. Melville, Trans. Faraday Soc. 32, 258, 1936.
G. V. Schulz und E. Husemann Zeitschr. f. phys. Chemie (B) 35, 184, 1937.

[2]) P. J. Flory, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 241, 1937.

eindeutigen Festlegung des Primärprozesses und damit der Startreaktion haben wir die photochemisch ausgelöste Polymerisation zu untersuchen in Angriff genommen. Da die bisher in ihren Polymerisationsreaktionen kinetisch untersuchten Vinylderivate jeweils nur kontinuierliche Absorption im Ultraviolett zeigen und damit die Festlegung oder zumindest die Differenzierung des Primärprozesses erschwert ist, haben wir zunächst durch Untersuchung der Absorptionsspektren von Vinylverbindungen das für unsere Zwecke am geeignetsten erscheinende Monomere herauszusuchen versucht, um dann mit den eigentlichen Polymerisationsreaktionen zu beginnen.

Die Untersuchung gliedert sich in zwei Teile

1. Die Untersuchungen der Absorptionsspektren von Vinylverbindungen.
2. Die kinetische Untersuchung der Polymerisationsreaktion bei Bestrahlung mit Licht der absorbierenden Wellenlängen.

Die in der Literatur[1]) angegebenen, auf ihre spektrale Absorption hin untersuchten Vinylverbindungen zeigen alle lediglich kontinuierlich Absorptions- bzw. völlig strukturlose Absorptionsbanden. Bei der Ausdehnung der Absorptionsbanden erscheint eine Deutung und Zuordnung der Absorptionsbanden nicht sehr aussichtsreich. Wir haben uns deshalb bemüht, in erster Linie solche Vinylderivate auf ihre Absorptionsspektren hin zu untersuchen, bei denen am ehesten eine strukturierte Absorption zu erwarten war und haben mit der Untersuchung der Vinylhalogenide begonnen.

Aus äußeren Gründen mußten die Versuche vorzeitig abgebrochen werden, doch seien im folgenden die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt.

I. Über die Ausgangssubstanzen

A. Vinylchlorid. Im Handel ist Vinylchlorid erhältlich, jedoch ist es durch anwesende Polymerisationsprodukte sowie Stabilisatoren mehr oder minder verunreinigt. Es war daher erforderlich, die Präparate durch Hochvakuumdestillation zu reinigen.

B. Vinylbromid. Das Vinylbromid wurde ebenfalls aus dem Handel bezogen. Es war auch hier eine Reinigung durch Vakuumdestillation erforderlich.

C. Vinyljodid wurde nach einer unveröffentlichten Arbeitsvorschrift hergestellt, welche mir von Guy-Emschwiller, Paris, zur Verfügung gestellt wurde. Diese Vorschrift beruht auf dem Umstand, daß wasserfreies Äthylen-Jodid CHJ : CHJ bei Einwirkung von wasserfreiem Jodwasserstoff einerseits $CH_2J \cdot CHJ_2$ bildet und andererseits Vinyljodid durch Reduktion entsteht. Das Vinyljodid erhält man rein durch Destillation des entstandenen dunkelbraunen schmutzigen Öles; hierbei destilliert zuerst das im Öl enthaltene Vinyljodid, worauf das im Öl enthaltene $CH_2J \cdot CHJ_2$ durch Spaltung ebenfalls in Vinyljodid übergeht und destilliert. Nach Befreiung von Jod-Verunreinigungen erhält man eine klare farblose Flüssigkeit von Vinyljodid.

---

[1]) H. Sponer, Molekülspektren Bd. I (Tabellen) Verlag Julius Springer, Berlin 1935.

[2]) Journ. chem. Physics 5, 682, 1937.

[3]) Süß, Pilch, Rudorfer, Zeitschr. f. phys. Chemie (A) 179, 361, 1937.

Diese Reaktion wurde in einem evakuierten Glasballon durchgeführt. Hierbei war auf die Vermeidung von lokalen Erwärmungen besonders zu achten, da sonst explosionsartig eine Spaltung in Azetylen und HJ erfolgt. Die gleiche Vorsicht war bei Durchführung der Destillation nötig. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur unter ständiger Kühlung ausgeführt. Die Reaktionsdauer betrug etwa 3 Tage; die Beendigung der Reaktion konnte am Absinken des Druckes auf den Dampfdruck der Endprodukte erkannt werden. Dieser Enddruck im Reaktionsgefäß betrug ca. 50 mm Hg bei Zimmertemperatur. Die Destillation des Vinyljodids erfolgte bei 56° C. Diese Temperatur wurde gewählt, weil bei niedrigeren Temperaturen die Spaltung des $HC_2J \cdot CHJ_2$ nicht möglich war. Es war daher auch nicht nötig im Vakuum zu destillieren. Wie bereits erwähnt, war eine übermäßige Wärmezufuhr zu vermeiden. Der Destillationsvorgang erstreckte sich daher auf mehrere Stunden. Dieser Vorgang ist naturgemäß in der Dunkelheit vorzunehmen.

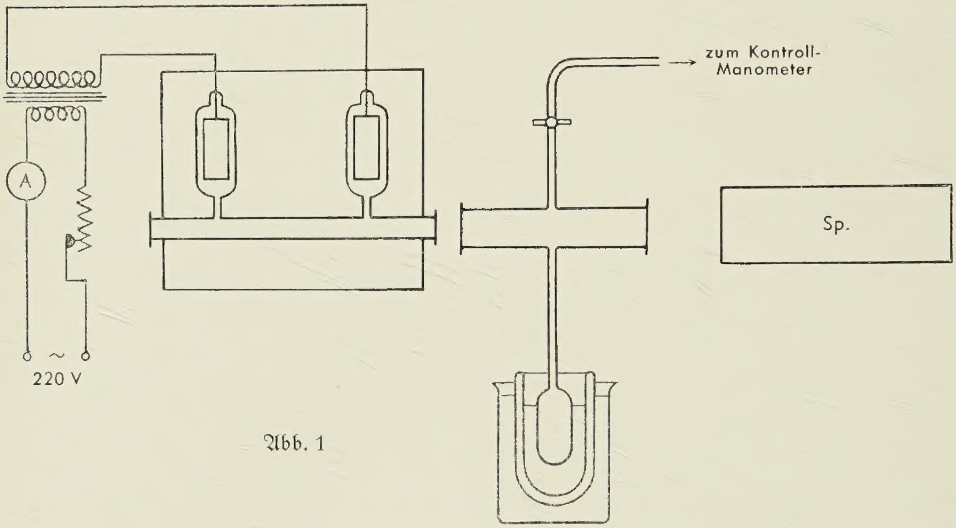


Abb. 1

Die Destillation kann nicht völlig zu Ende geführt werden, da sich trotz der hierbei angewandten großen Vorsicht vorzeitig Zersetzungsprodukte, deren Auftreten durch die Wärmezufuhr bedingt ist, bilden. Es handelt sich hier um gasförmige (Äthylen, Azetylen) flüssige und feste Komponenten einer Zersetzungsreaktion.

Die angeführten Substanzen wurden in evakuierten Abschmelzkallen aus dunkelbraunem Glas mit Zerschlagventil unter Kühlung mit Trockeneis aufbewahrt. Ihre Verwendung in der später beschriebenen Apparatur war unmittelbar möglich.

II. Die Ausführung der Absorptionsuntersuchungen

Die spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem Quarzspektrographen von Hilger ausgeführt. Als Lichtquelle diente ein Wasserstoffbogen, der ein kontinuierliches ultraviolettes Spektrum bis in das Gebiet der Luftabsorption liefert. Zur Vermeidung

der Absorption von Sauerstoff wurden bei den Versuchen die Lichtwege in Luft mit Stickstoff bespült.

Die Substanz befand sich in zylindrischen Absorptionsgefäßen aus Quarz im Lichtweg vor dem Spektrographenspalt. Die Stirnwände dieser Gefäße waren durch planparallele Quarzplättchen gebildet. Die Absorptionsröhren standen mit den Vorratsgefäßen in Verbindung, in welchen die Substanzen aufbewahrt wurden. Diese Gefäße wurden auf tiefen Temperaturen gehalten. Die Messungen erfolgten bei bestimmten wählbaren Drucken im Meßgefäß, die entsprechend dem Dampfdruck bei den jeweiligen Temperaturen im Vorratsgefäß variiert wurden. Es erfolgten Messungen im Bereich von 5–770 mm Hg. Die Absorptionsgefäße hatten Längen zwischen 50 und 500 mm. Die verwendete Apparatur zeigt den in Abb. 1 dargestellten Aufbau.

In der Abbildung ist links die Anordnung der H_2-Lampe im elektrischen Stromkreis schematisch dargestellt. Die elektrischen Arbeitsbedingungen waren: Primärspannung 220 Volt, Stromaufnahme 9,5 A, Sekundärspannung 6000 V. Das Entladungsrohr wurde wassergekühlt. An den Strahlenaustritt aus der UV-Lampe schließt sich unmittelbar das Absorptionsgefäß an. Das Gefäß selbst steht in Verbindung mit dem gekühlten Vorratsgefäß einerseits, andererseits über einen Hahn mit dem Kontrollmanometer. Die ultraviolette Strahlung gelangt nach Durchgang durch das Absorptionsrohr auf den Spalt des Quarzspektrographen. Außerdem war es bei dieser Anordnung möglich durch Einklappen einen Eisenbogen vor den Spalt zu bringen.

Die Einhaltung der gewünschten tiefen Temperaturen des Vorratsgefäßes wurde in einem Dewargefäß mit Aceton-Kohlensäuregemisch durch Einblasen von Dampf von flüssiger Luft, dessen Strom durch ein Relais gesteuert wurde, bewerkstelligt. Es war damit möglich, die jeweils gewünschten tiefen Temperaturen über längere Zeit einzuhalten.

Die spektrographische Technik war: Spaltweite etwa 0,045 mm, Plattenmaterial Spezialplatten für Sternwarten von Schleußner. Als Wellenlängenmaßstab diente der Eisenbogen.

III. Ergebnisse der Absorptionsuntersuchungen

A. Vinylchlorid. In der beschriebenen Anordnung wurde die Absorption des Vinylchlorids in Gefäßen von verschiedener Länge ausgeführt. Ausgehend von einem Gefäß von 50 mm Absorptionsweg wurde bei Drucken zwischen 10 und 800 mm Hg gemessen.

Die Messungen bei diesem geringen Absorptionsweg zeigten nur sehr geringfügige Veränderungen des H_2-Spektrums in Abhängigkeit vom Druck. Eine Erhöhung der Meßlängen auf 200 und auf 500 mm steigerte den Kontrast. Die Absorptionsaufnahmen bei einem Absorptionsweg von 200 mm wurden mit 6 Min. Belichtungszeit ausgeführt. Der Druck wurde stufenweise bis 710 mm Hg gesteigert. In den Spektralaufnahmen ist deutlich bei Zunahme des Druckes eine Erhöhung der Absorption des H_2-Kontinuums im äußersten Ultraviolett zu beobachten. Das Maximum der Absorption liegt jedoch zweifellos außerhalb des durch die angewandte Aufnahmetechnik erfaßbaren Spektralbereiches. Irgend welche Anzeichen einer selektiven Absorption sind hier nicht zu beobachten.

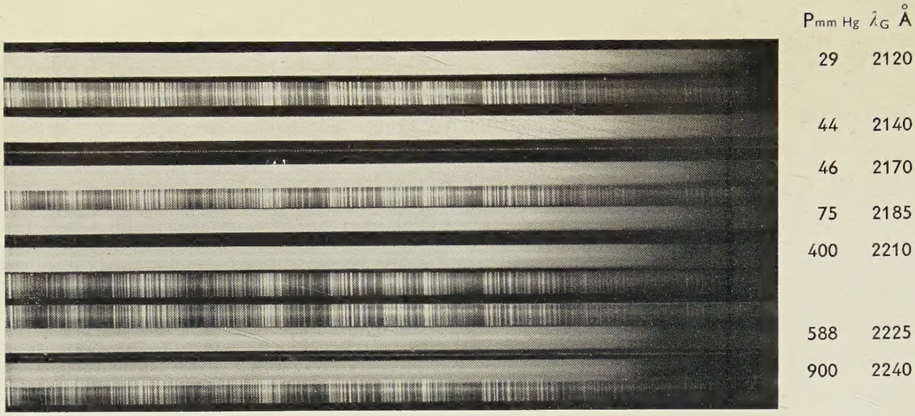


Abb. 2. Absorptionsaufnahmen an Vinylchlorid.

Das Ergebnis einer Wiederholung der Messungen bei einer Meßlänge von 500 mm ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Aufnahmetechnik war die gleiche wie bei der Meßlänge von 200 mm. Der Druck wurde hier zwischen 29 und 588 mm Hg variiert. Die Aufnahmen zeigen ein ähnliches Bild wie die bei 200 mm Meßlänge erhaltenen. Es wird auch hier eine stetige Zunahme der Absorption mit steigendem Druck beobachtet. Selektive Absorption konnte ebenfalls nicht bemerkt werden. Durch Vergleich mit dem mitphotographierten Eisenspektrum wurde das Gebiet für das Einsetzen einer stärkeren Absorption bei den verschiedenen Drucken

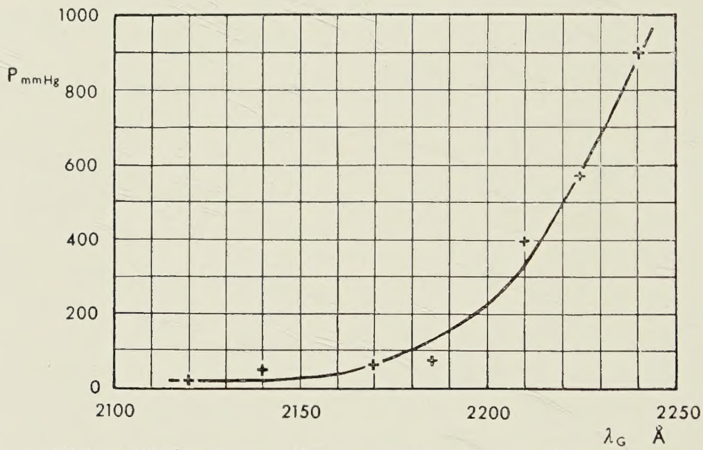


Abb. 3. Abhängigkeit der Grenzwellenlänge für die Absorption vom Druck.

ermittelt. Die Wellenlänge der beginnenden, merklichen Absorption wurde visuell bestimmt. Das Ergebnis ist in die vorstehende Abb. 3 eingetragen. Das Absorptionsgebiet liegt demnach je nach Druck (innerhalb des untersuchten Bereiches) unterhalb von Wellenlängen zwischen 2210 und 2240 Å.

B. Vinylbromid. Die Versuche wurden vorzugsweise in Rohren mit einem Absorptionsweg von 380 mm ausgeführt. Die Veränderung des Druckes erfolgte in der beschriebenen Weise. In der Abb. 4 sind die charakteristischen Spektralaufnahmen, die bei verschiedenen

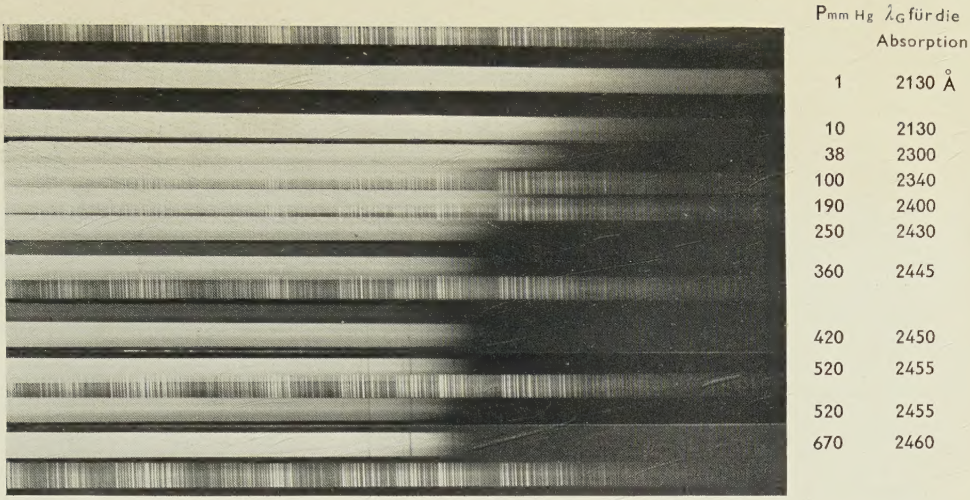


Abb. 4. Absorptionsaufnahmen an Vinylbromid.

Drucken erhalten wurden, wiedergegeben. Man erkennt bei niedrigen Drucken (1–10 mm) keine Anzeichen einer Absorption. Beim Überschreiten eines Druckes von etwa 40 mm Hg erfolgt Absorption in einem größeren Bereich des Ultraviolett. Steigert man den Druck noch weiter, so tritt außer der Erhöhung der stetigen Absorption noch eine selektive Absorption an mehreren bestimmten Wellenlängen auf. Diese Erscheinung ist bei Drucken von 250 mm erst ganz schwach zu beobachten, nimmt jedoch mit weiter zunehmendem Druck sehr stark zu, so daß die betreffenden Wellenlängen nahezu völlig aus dem H_2-Kontinuum absorbiert werden. Eine Ausmessung der Absorptionslinie im Vergleich zum Eisenbogen ergab folgende Wellenlängen:

λ	Wellenzahl ν	$\Delta\nu$	Intensität
2599,5	38467		stark
2593,5	38558	884	schwach
2588	38640		mittel
		874	
2541,2	39351	870	stark
2536	39432		schwach
2531	39510	874	mittel
		891	
2486	40225	910	stark
2480	40323		schwach
2474	40420		mittel

$\Delta\nu_{Mittel} \cong 884$

Die Genauigkeit dieser Angaben beträgt etwa $\pm$ 0,5 Å. Die Abhängigkeit der Wellenlänge λ_G vom Druck im Meßgefäß bei Einsetzen merklicher Absorption ist in der umstehenden

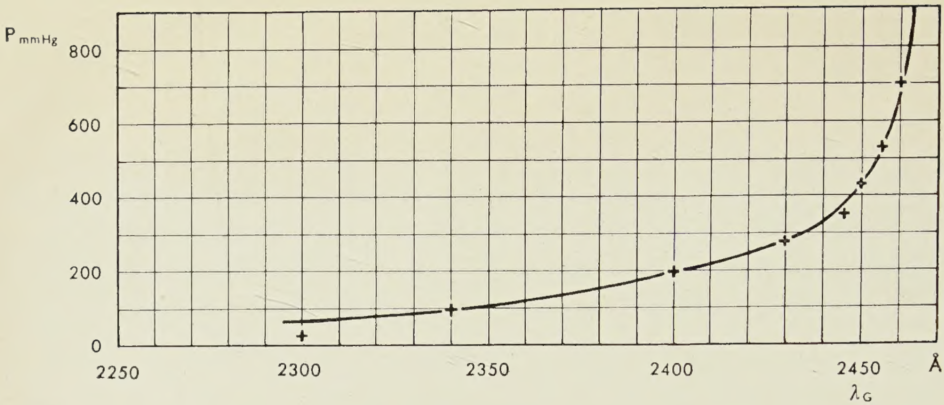
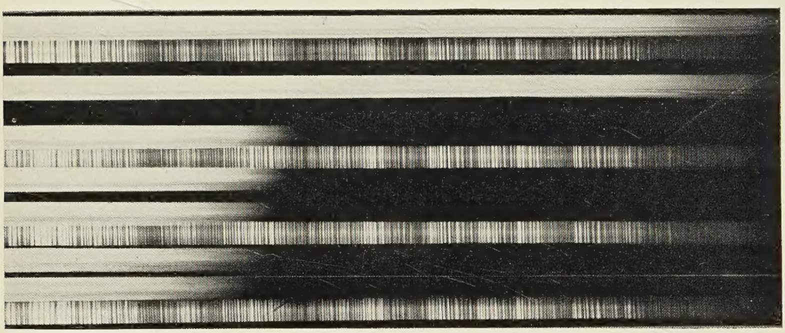


Abb. 5. Abhängigkeit der Grenzwellenlänge für die Absorption vom Druck beim gasförmigen Vinylbromid.

Abb. 5 eingetragen. Die Absorption erfolgt demnach je nach Druck im untersuchten Bereich unterhalb von 2130 bis 2460 Å.

C. Vinyljodid. Das Vinyljodid zeichnet sich von den anderen untersuchten Vinylhalogenen durch seinen niedrigen Dampfdruck und die geringe Beständigkeit aus. Es ist bei dieser Substanz die Schwierigkeit der Beeinflussung der Ergebnisse durch unerwünschte Zerfallsprodukte in höherem Maße gegeben.



$P_{mm\ Hg}$	λ_G für die Absorption
10	2120 Å
32	2165
186	2925
230	2940
250	2950
250	2950
760	2970

Abb. 6. Absorptionsaufnahmen an Vinyljodid.

Die Abb. 6 zeigt die erhaltenen Spektralaufnahmen. Die Länge des Absorptionsgefäßes betrug hier 200 mm. Die Belichtungszeit lag zwischen 7 und 18 Minuten. Der Einfluß des Druckes zeigt sich oberhalb von Drucken von etwa 30 mm Hg. Die Absorption erstreckt sich oberhalb Drucken von etwa 100 mm Hg über den größeren Teil des ultravioletten Spektralgebietes bis zu Wellenlängen von etwa 3000 Å. Die Breite dieses Absorptionsgebietes nimmt mit steigendem Druck weiter zu. In sehr geringem Ausmaß ist im restlichen Teil des H_2-Kontinuums eine selektive Absorption zu beobachten. Die Beobachtung mit dem freien Auge ist allerdings sehr schwierig. In der wiedergegebenen Abb. 6 sind diese Linien bei den höheren

Drucken nur sehr schwach zu erkennen. Die Bestimmung der Wellenlänge war hier nur sehr ungenau möglich. Es wurden folgende Wellenlängen ermittelt:

λ Å	Wellenzahl ν	$\Delta\nu$
3393	29473	
3350	29851	378
3270	30581	730
3238	30883	302
3162	31626	743
3129	32106	480

Es ist möglich, daß diese Banden lediglich von Zerfallsprodukten, die bei der Bestrahlung entstehen, herrühren.

In der Abb. 7 ist der Verlauf der Wellenlänge für den Beginn der kontinuierlichen Absorption in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die Absorption reicht demnach in das Spektralgebiet bis 2970 Å.

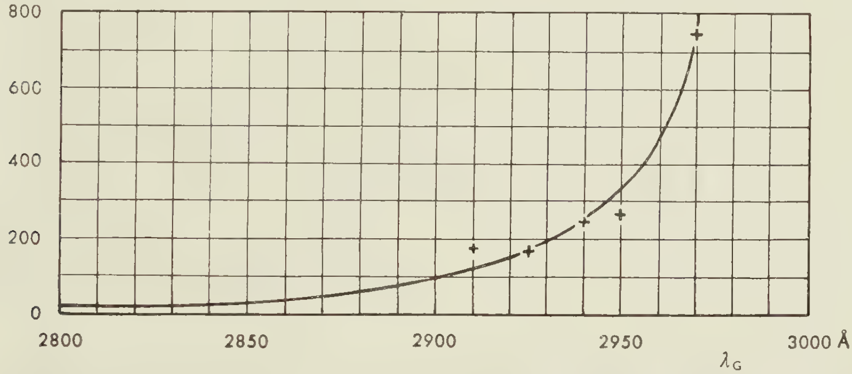


Abb. 7. Abhängigkeit der Grenzwellenlänge für die Absorption vom Druck beim gasförmigen Vinyljodid.

Die beschriebenen Absorptionsuntersuchungen haben ergeben, daß in den drei Vinylhalogeniden bei Erreichung eines bestimmten Druckes Absorption auftritt. Die Absorptionsgebiete liegen in verschiedenen Wellenlängenbereichen des Ultraviolett. Beim *Vinylchlorid* liegt dieses Gebiet im äußersten UV und reicht zweifellos noch weit in das kurzwelligere Gebiet, das sich wegen der Luftabsorption der Beobachtung entzieht. Das Absorptionsgebiet des *Vinylbromids* umfaßt dagegen einen breiteren Bereich des im Quarzgebiet zugänglichen ultravioletten Spektrums, liegt jedoch auch im kurzwelligen Teil desselben. Von dieser Substanz konnten außerdem Absorptionsbanden im UV photographiert und gemessen werden. Beim *Vinyljodid* erfolgt im größten Teil des bei der Beobachtung erfaßten UV Absorption. Auch treten ganz schwach Absorptionsbanden auf.

Ein Deutungsversuch der vorliegenden spektrographischen Beobachtungen sei zunächst zurückgestellt. Bei der allgemein bekannten Schwierigkeit der Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle erscheint es wünschenswert, das Ergebnis der quantitativen Versuche des kinetischen Teils der Arbeit abzuwarten, um vielleicht durch diese Versuchsergebnisse Hinweise

zu erhalten, die eine eindeutige Einordnung der Banden in den Spektren des Vinylbromids und -jodids ermöglichen. In gleicher Weise ist zu hoffen, daß die kinetischen Messungen Hinweise über die Deutung der beobachteten Absorptionskontinua zulassen.

IV. **Die kinetische Untersuchung der Polymerisation**

Die Ergebnisse des spektrographischen Teils der Arbeit geben für die kinetischen Messungen bestimmte Richtlinien. Zunächst ist ein verschiedenartiges Verhalten der Polymerisationsreaktion zu erwarten, je nachdem, ob bei den photochemischen Versuchen primär durch Einstrahlung von Licht aus dem Gebiet der Bandenabsorption oder des Molekülkontinuums eine verschiedenartige Anregung des Moleküls erfolgt. Versuchstechnisch am einfachsten dürften dabei die Verhältnisse beim Vinylbromid liegen. Durch Einschalten eines Chlorfilters in den Strahlengang wird aus dem Licht der Hg-Lampe lediglich die Linie 2537 Å mit einiger Intensität in

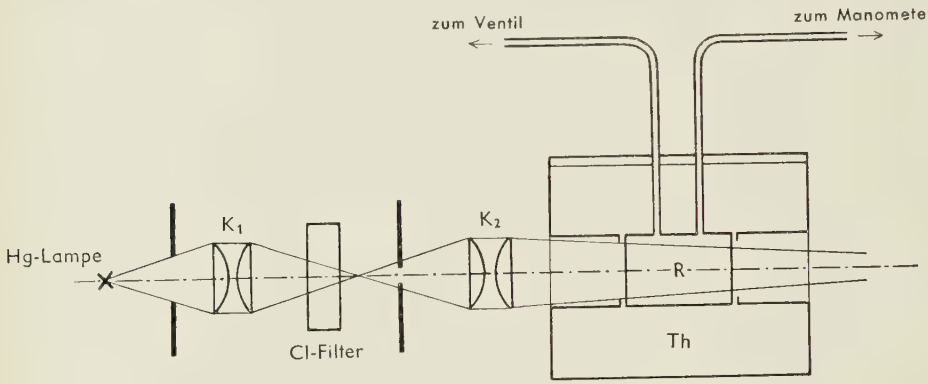


Abb. 8

das Absorptionsgefäß eingestrahlt. Bei der Lage der Absorptionsbanden bei ähnlichen Wellenlängen wird in diesem Falle praktisch ausschließlich die Anregung des Moleküls erreicht, die der Bandenabsorption entspricht. Beim Fortlassen des Filters dagegen erfolgt wegen der höheren Intensität des Absorptionskontinuums praktisch ausschließlich ein dem Kontinuum entsprechender Primärprozeß. Die kinetischen Versuche sind damit vorgezeichnet.

1. Über die Durchführung der qualitativen Versuche

Zur Ausführung der Versuche wurde die in der Abb. 8 skizzierte Apparatur errichtet. Entsprechend dem verhältnismäßig geringen Absorptionskoeffizienten von Vinylchlorid und -bromid wurde ein Reaktionsgefäß R von 60 mm Länge gewählt. Es ist dies ein zylindrisches Quarzrohr mit etwa 50 mm Durchmesser mit planparallelen Stirnwänden. Die beiden Kapillaransätze führen zum Quarzspiralmanometer und zu den verwendeten Bodenstein-Glasventilen. Hähne wurden nicht verwendet. Das Reaktionsgefäß ist von einem Thermostaten Th umgeben, welcher für die Untersuchungen bei Normaltemperatur mit Wasser gefüllt ist. Als Lichtquelle dient eine Quarz-Hg-Lampe, die in end on-Stellung angeordnet ist. Der Lichtstrom wird durch zwei Blenden begrenzt und durch zwei Quarzkondensoren K_1 und K_2 als schwach konvergentes Bündel in das Reaktionsgefäß eingestrahlt. In den Strahlengang

kann ein Chlorfilter[1]) und Filter aus Uviol- und gewöhnlichem Glas eingebracht werden. Durch geeignete Wahl der Filter kann damit die Wirkung der einzelnen Spektralbereiche abgewogen werden.

2. Ergebnis der qualitativen Versuche

Das Vinylchlorid zeigte bei Bestrahlung mit dem ungefilterten Ultraviolett der Hg-Lampe die Bildung von Polymerisat, welches sich in weißen Nebeln abschied. Weiter konnte beobachtet werden, daß nach Beendigung der Bestrahlung der Druck erst steil und hierauf langsam abfällt. Ein langsames Fortschreiten der Polymerisation war jedoch noch nach 48 Stunden zu beobachten, obwohl jegliche Bestrahlung verhindert wurde (Dunkelreaktion). Außerdem konnte festgestellt werden, daß bei kurzen Belichtungen ein nicht kondensierbarer Anteil vorhanden ist, während nach 6 Stunden langer Bestrahlung ein nicht kondensierbarer Anteil beobachtet wurde und gleichzeitig in den Reaktionsprodukten Cl^- nachgewiesen werden konnte. Das Polymerisat ist in Benzin nicht löslich und kann durch Erwärmung nicht gespalten werden. Mit konzentrierter HNO_3 wird es zerstört.

Das Vinylbromid zeigte bei Bestrahlung ebenfalls eine Polymerisation. Es traten unmittelbar nach der UV-Bestrahlung weiße Nebel auf, und es konnte auch in diesem Falle eine sehr ausgeprägte Dunkelreaktion beobachtet werden. Das Polymerisat ist in Benzin unlöslich und kann durch Erwärmung nicht gespalten werden. Es wird ebenfalls durch Einwirkung von konzentrierter HNO_3 zerstört.

Die Versuche, das Vinyljodid im gasförmigen Zustand zu polymerisieren, schlugen fehl. Dieses Ergebnis wurde auch von Guy Emschwiller erhalten. Es zeigte sich vielmehr, daß das Vinyljodid bei Ultraviolettbestrahlung in Azethylen, Ätylen und Jod zerfällt.

Von Interesse sind nunmehr genaue Messungen der energetischen Verhältnisse beim Ablauf der Polymerisation und die Untersuchung der Dunkelreaktion, insbesondere beim Vinylbromid. Außerdem ist der Einfluß von Wasserstoff auf den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Dies muß den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden bestimmt:

Die Absorption von Vinylchlorid, Vinylbromid und Vinyljodid im ultravioletten Spektralgebiet. Bei sämtlichen Substanzen konnte ein ausgeprägtes Absorptionsgebiet beobachtet werden, das allerdings beim Vinylchlorid im äußersten Ultraviolett liegt.

Außerdem wurden beim Vinylbromid und auch beim -jodid Absorptionsbanden beobachtet und photographiert. Die Wellenlängen wurden ermittelt.

Beim Vinylchlorid und beim Vinylbromid wurde Photopolymerisation im gasförmigen Zustand festgestellt, sowie die darauf folgende Dunkelreaktion beobachtet und verfolgt.

Versuche, das Vinyljodid zu polymerisieren, blieben trotz monatelanger Anstrengung wegen des zu frühen Zerfalls in Acetylen und Jodwasserstoff ohne Erfolg.

Die Arbeiten werden in dieser Richtung fortgesetzt werden.

[1]) Dem Chlorfilter (Oldenbergfilter) waren geringe Mengen Brom zugesetzt.

Lebenslauf

Ich wurde am 17. Juni 1913 in Lackdorf bei Cilli als Sohn des Franz und der Josefine Wolbank geboren.

In Bruck an der Mur besuchte ich die Realschule und legte im Jahre 1931 das Abitur ab. Im gleichen Jahre belegte ich an der Technischen Hochschule in Wien an der Fakultät für Technische Chemie. Im Jahre 1935 wurde ich wegen meiner Zugehörigkeit zur NSDAP. und Betätigung für diese verhaftet und mit einem Jahr Gerichts- und anschließender Polizei- und Konzentrationslagerhaft bestraft und gleichzeitig von allen österreichischen Hochschulen auf Lebenszeit relegiert. Nach Verbüßung der Strafe kam ich im Jahre 1937 nach Frankfurt am Main, wo ich am 30. April 1938 an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität das Diplomexamen für Chemie ablegte.

Seit Mai 1938 arbeitete ich unter der Leitung von Dozent Dr. Cordes an meiner Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie, unter Direktor Prof. Dr. H. J. Schumacher.

Während meiner Studienzeit hatte ich weiter folgende Professoren als Lehrer:

Nußbaum-Wien und Jander-Frankfurt a. M. für Anorganische Chemie.
Moser und Bruckl-Wien für Analytische Chemie.
Mache-Wien für Physik.
Lechner-Wien für Mechanik und Mathematik.
Pawek-Wien für Elektrochemie.
Müller und Suida-Wien für Chemische Technologie.
Grengg-Wien für Mineralogie I. und II.
Weese-Wien für Botanik.
Strebinger-Wien für Mikrochemie.
Janke-Wien für Biochemie.
Gellinek-Wien für Maschinenkunde.

Ich danke an dieser Stelle allen meinen Lehrern, im besonderen Herrn Prof. Schumacher und Dr. Cordes für das rege Interesse und die zahlreichen Anregungen.

Adolf Wolbank